



TITLE:

16.沈澱に伴うパターン形成(パターン形成の運動及び統計,研究会報告)

AUTHOR(S):

甲斐, 昌一

CITATION:

甲斐, 昌一. 16.沈澱に伴うパターン形成(パターン形成の運動及び統計,研究会報告). 物性研究 1986, 46(6): 867-872

ISSUE DATE:

1986-09-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/92300>

RIGHT:

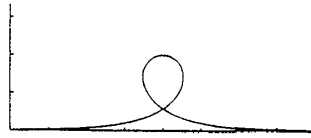


図 1

このように局所的に微少な変形しか許さない場合でも細長い棒状弾性体の運動方程式は複雑な非線形方程式となり，その方程式から微少振動解やソリトン解を導くことができる。

References

H. Tsuru : preprint

A. E. H. Love : *Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*.

16. 沈殿に伴うパターン形成

九工大・工 甲 斐 昌 一

1. はじめに

不安定になった溶液からの結晶成長は，一つの結晶界面の成長に注目した研究と，多分散となった多くの結晶の成長の統計的な挙動に注目した研究の二面がある。ここでは後者の観点に立った研究を行なっている。今，一つの溶液には $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ が他には KI が適量（ $\sim 1 \text{ M}$ のオーダー）溶質として溶けこんでいる二つの溶液を準備し，これらをゲル化させたのち接触させると，図 1 に示すような，ある特殊な法則（スペース則）を持った周期構造が形成される〔1—3〕。このような巨視的周期構造は Liesegang ring と呼ばれ，濃度勾配が存在する場合に見られる。一方濃度勾配がなくても，特有の構造が見られる。これらの構造の形成に対しては，多くの理論があるが多くは定性的議論にとどまり，定量的な研究は Ostwald の過飽和理論と，コロイド不安定性（競合成長）理論のみである。これはパターン形成が各々 pre- と post-nucleation 現象であるとの立場を採るもので，ここでは，これらの理論と沈澱パターンの最近の実験結果に関して述べる。

2. 理論的および実験的背景

Ostwald の過飽和理論では，反応し沈澱物 (C) を作る二つのイオン A^+ ， B^- の反応と，こ

これらのイオンの拡散過程を基礎としており、基本的には反応と拡散は独立のものと考え、拡散の後に反応が素速く生じるものとした〔4-7〕。そして、ある臨界過飽和度 K_c になると沈殿が始まり、平衡値 K_e になるまで沈殿が続くとした。つまり、反応は K によってスイッチ的に働き、 K_c と K_e の間で ON-OFF を繰り返すものと考えた。

これは基本的には反応と拡散プロセスは独立であり、拡散勾配がありさえすれば構造を作るためには格別に不安定(自己触媒的)な効果はいらない。

しかし上記の考えでは説明できないいくつかの事実がある。例えば、二種の異なったサイズのコロイド粒子を別々のゲル化させた溶液中に形成させ、それらを接触させると、やはり周期構造が形成される。また拡散源から遠ざかるにつれて周期構造が密になる(逆スペース則)あるいは濃度勾配のない場合に見られる構造も同様な例である。これらは基本的には巨視的な拡散勾配のないため、系が不安定である必要があり、その立場で記述できる理論が考えられている。その一つがギブストムソン効果による自己触媒的な反応拡散過程を取り入れたコロイド不安定理論あるいは競合成長理論である〔8-10〕。これは反応後には沈殿が生じずにモノマーが生じ、これらが $C_n + C_i \rightarrow C_m$ のように成長し、沈殿を作ると考え、かつ安定性は C_n の方が C_m より良い($n > m$)とすることを前提としている(ギブストムソンの関係)。すなわち C_n が不安定の場合には $C_{n-1} + C_1 \leftarrow C_n$ の逆反応が存在することを考慮したものである。この線形安定性を議論すると、確かに周期構造が得られる。

ところで、これらに関する最近の我々の研究結果によると、1) バンドの可視化の前に連続的なコロイド分布が見られる、2) バンドの位置が重力の影響をうける、3) バンドの形成時にはその周辺でコロイド粒子の消滅が観測される、4) 初期の反応物の濃度、反応物間の濃度差が小さいとバンドの位置は確率的になる、5) スペース則は必ずしも成り立たない、6) 濃度勾配のない均一系でのランダムパターンは複数の空間スケールとかつ、それは aging に帰するなどが得られている。これらは過飽和理論で説明することは難しいが、そのいくつかは Ostwald 不安定性を基礎とした競合成長理論で説明され得る。特に、後者の理論で濃度勾配のない均一系に対するパターン形成では、空間的に均一なコロイドは摂動に対して不安定であることが示された。しかしこの理論は通常的不安定性に伴うパターン形成とは次のような点で異質である。1) バックグラウンドとなる均一コロイド系が静止状態ではない。すなわち固有

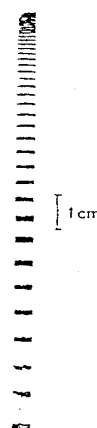
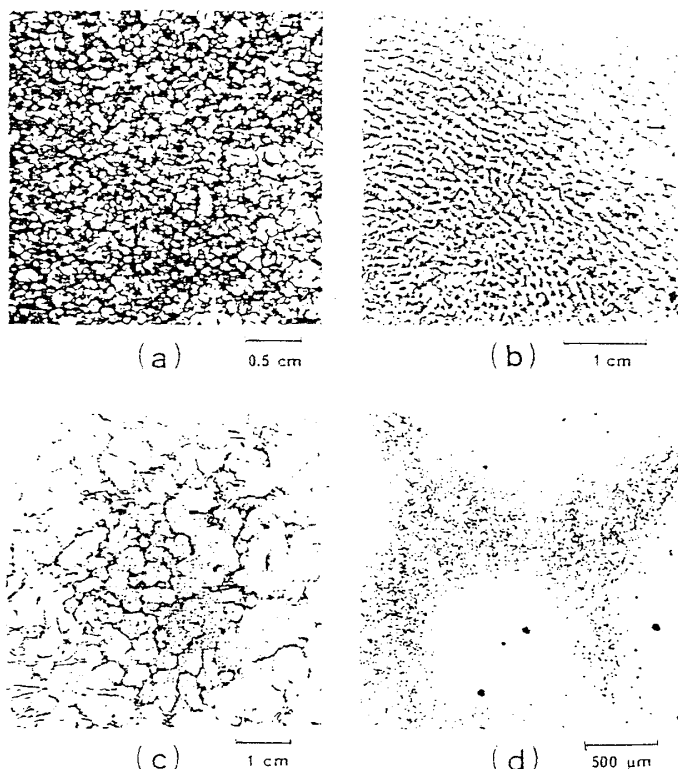


図1 リーゼガングリング

値が時間依存性を持つ。2) 均一な多分散のコロイド系の時間変化が加えられた不安定摂動と同じ時間スケールを持つ。3) 固有値(分散関係)は、有限の k では最大にならず、 $k \rightarrow \infty$ で最大となる。このため線形ではパターンは形成されない。すなわち、非線形であればパターンが形成される可能性を示す。4) コロイド成長は通常の成長よりも十分ゆっくり(約1/100)としている必要がある。等々である。また、Ostwald ripeningに対する最近の修正の影響は定性的には大きな効果を与えないことが分かっている。しかしこの理論では直接スペース則に相当するものが得られず、これはむしろ次に述べる濃度勾配のない系のパターン形成を記述するものと考えられる。

3. 濃度勾配のない系にみられるパターンとサイズ分布

Smith [7] らはコロイドと沈殿粒子の凝集と成長を別々に考える立場を取りながら、結晶生成率(反応率)が理想的な ON-OFF と考えられる領域では少なくとも過飽和理論は正当であるが、溶解積 K_c に近い領域(過飽和の小さい領域)では、それが破れる可能性を示唆した。その場合には自己触媒効果による構造が現われるものと考えている。これに相当する構造が濃度勾配のない場合に見られ、条件によって種々の構造が観測される。図2にそれらの一例を示す。実験は現在 $\text{MgSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH}$ 系、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{KI}$ 系を中心にして、その他いくつかの系($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ など)を使用して行なっている(現在は定常状態の挙動を主として、コンピューターと画像処理装置から、サイズ分布や、諸処理を行ない評価している。動的な挙動は現在準備中である)。これらの沈殿構造を形成する粒子のサイズ分布は Lifshitz-Slyozov-Wagner 型より界面律速型に近い。一方、粒子間距離、構造のサイズ分布は対数正規分布 $N \propto \exp[-(\log x/x_0)^2/2\sigma x^2]$ に一致し(図3)、これには上記で述べた不安定性が関与した独特な機構が働いているものと思われる[11]。このような不規則な構造の形成にはしばしば沈殿のない円形の空間に大きな結晶が観測され、これがトリガー粒子としてそのまわりのコロイド粒子を成長過程で吸収し、結果として巨視パターンを形成するものと思われる。このトリガー粒子は競合成長を引き起こす源となり、このことからパターン形成は有限摂動不安定性によるものであろう。図4にトリガー粒子の大きさ(直径)とそのまわりの空領域のサイズ(直径)を示す。トリガー粒子のサイズが大きいと空領域も広がり、線形に近い関係が観測される。また有限のトリガー粒子サイズ(臨界サイズ: a_c)で空領域はなくなる。このことは空領域を形成させるためには、競合成長によって、まわりのコロイド粒子の成長を止め、溶解させるような十分大きな成長度を持った摂動(ヘテロジニアスな核)が必要であることを示唆する。いいかえると巨視構造を作るに必要な自己触媒不安定性は、ある有限の大きさの摂動か

図2 PbI₂系

(a) 6.4 mM (寒天1%) (b) 6.1 mM (0.2%)
(c), (d) 5.2 mM (1%)

ら始まることを示している。また濃度が濃いと傾きはゆるやかになる傾向にあり、過飽和度が大きいと a_c が大きくなる傾向を持つ。これは沈殿濃度が濃く、過飽和度が大きであると均一な沈殿が生じ、巨視的なパターンを作らないことに連がっている。したがって限られた過飽和領域で自己触媒的な過程が顕著になることが推測される。それを示唆するように図5にこのような濃度勾配のない系はその過飽和度は約2～4程度で比較的狭い領域で観測されることが示されている。加えて、このような種々の異なったパターンが観測される問題はパーコレーションの問題と関係があると思われる。つまり糸状の切れたネットワークパターン(図2c)は一般にBの領域で見られ、一方ホール状のパターンはAで見られる(図2a)。トリガー粒子が小さいかあるいはそのオストワルドライプニングの効果が小さい場合には次第にその影響範囲が独立したホール(図2a)を作るようになり、一方トリガー粒子の影響範囲が完全にオーバーラップするようになると、no pattern になる。すなわち平板を円形に打ち抜くと生じるパターンが沈殿に見られるパターンとみなせ、打ち抜く穴が大きく接近していると、残った部分が平板の

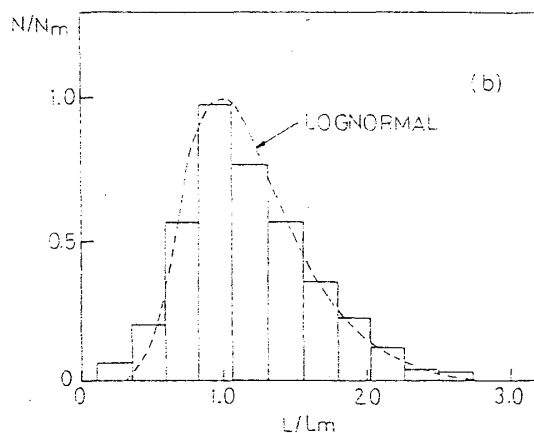


図3 構造分布

L : 空領域となる大きさ

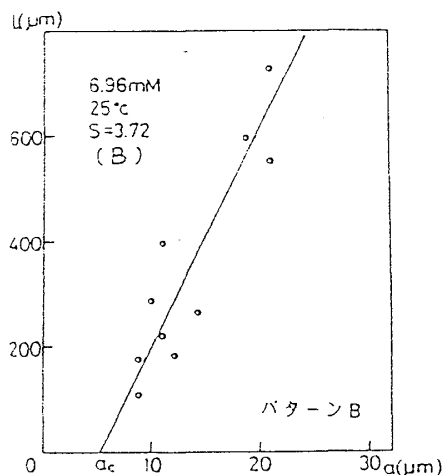


図4 トリガー粒子の径とその影響領域

ら始まることを示している。また濃度が濃いと傾きはゆるやかになる傾向にあり、過飽和度が大きいと a_c が大きくなる傾向を持つ。これは沈殿濃度が濃く、過飽和度が大きであると均一な沈殿が生じ、巨視的なパターンを作らないことに連がっている。したがって限られた過飽和領域で自己触媒的な過程が顕著になることが推測される。それを示唆するように図5にこのような濃度勾配のない系はその過飽和度は約2～4程度で比較的狭い領域で観測されることが示されている。加えて、このような種々の異なったパターンが観測される問題はパーコレーションの問題と関係があると思われる。つまり糸状の切れたネットワークパターン(図2c)は一般にBの領域で見られ、一方ホール状のパターンはAで見られる(図2a)。トリガー粒子が小さいかあるいはそのオストワルドライプニングの効果が小さい場合には次第にその影響範囲が独立したホール(図2a)を作るようになり、一方トリガー粒子の影響範囲が完全にオーバーラップするようになると、no pattern になる。すなわち平板を円形に打ち抜くと生じるパターンが沈殿に見られるパターンとみなせ、打ち抜く穴が大きく接近していると、残った部分が平板の

端から端まで連がらなくなる。これはあたかも高分子のボンドが繋がらなくなった状態とみなせ (no pattern), このようにパターンの移り変わりは一種の巨視的パーコレーションの問題と捉えることも出来る。このとき図5からも判断されるように非常に狭い領域でかなり sharp に、この転移は生じる。

4. おわりに

ここで明かになったことは、次の諸点である。

- 1) パターン形成には有限の摂動が必要である。
- 2) パターン形成を行なうある過飽和領域があり、これは比較的過飽和度の低い領域である。ここでは反応率 (あるいは核生成率) が ON-OFF 近似できない濃度である。
- 3) Ostwald ripening を含む競合成長による空間粗視化理論は支持され得る。
- 4) 空間スケールが少なくとも三つ存在する ($R \sim 1 \mu\text{m}$, $D \sim 10 \mu\text{m}$, $L \sim 1\text{mm}$)。
- 5) 巨視構造の局所的な現象を競合成長理論で説明できるが、全体性は他の機構、例えばカスケードプロセスが関与している可能性がある。

6) 現在のところ、トリガー粒子と構造サイズが線形関係にあること以外には、その傾きや臨界径と過飽和度や沈殿モル量との間には明白な関係が見い出せない。従って Ostwald ripening と沈殿モル体積との関係は定かでない。7) $D \propto (S-1)^{-5}$ の関係が得られているが、理論が $D \propto n^{-\frac{1}{3}}$ (n : 粒子密度) を予測していることを考えれば粒子密度と過飽和度との関係は $n \propto (S-1)^{15}$ となり、その依存性は極めて鋭い。8) 特殊な周期性を持った沈殿は他の物理的な機構 (多分、流体力学的効果) が関与している。

参考文献

- 1) S. Kai, S. C. Muller and J. Ross, J. Chem. Phys. **76** (1982) 1392.
- 2) S. C. Muller, S. Kai and J. Ross, J. Phys. Chem. **86** (1982) 4294.
- 3) S. Kai, S. C. Muller and J. Ross, J. Phys. Chem. **87** (1983) 806.
- 4) C. Wagner, J. Colloid Sci. **5** (1950) 85.
- 5) S. Prager, J. Chem. Phys. **25** (1956) 279.
- 6) J. B. Keller and S. I. Rubinow, J. Chem. Phys. **74** (1981) 5000.

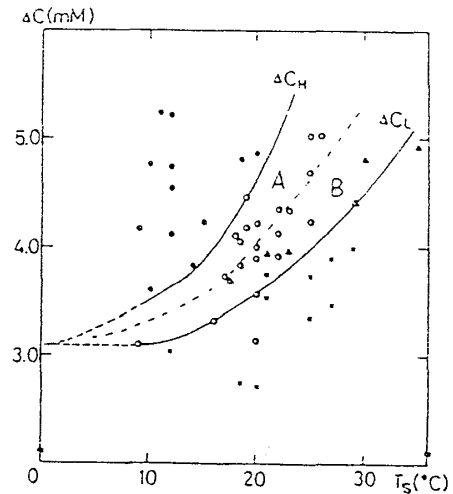


図5. 過飽和度 (ΔC)・平衡温度 (T_s) とパターン形成の領域。
●: 反応なし, ○, Δ: パターン形成, 波: 波状なし

図5 ΔC_L : 下限濃度差, ΔC_H : 上限濃度差
濃度 T_s 上昇とともに ΔC_L と ΔC_H の間が広がる。

- 7) D. A. Smith, J. Chem. Phys. **81** (1984) 3102.
- 8) M. Flicker and J. Ross, J. Chem. Phys. **60** (1974) 3458.
- 9) R. Lovett, P. Ortoleva and J. Ross, J. Chem. Phys. **69** (1978) 947.
- 10) R. Feeney, S. L. Schmidt, P. Strickholm, J. Chadam and P. Ortoleva, J. Chem. Phys. **78** (1983) 1293.
- 11) S. Kai and S. C. Muller, Sci. Form, **1** (1985) 9.

17. 車軸藻類及び豆の幼根にみられる 電氣的空間パターン

九大・工 都甲 潔, 山藤 馨

1. はじめに

化学反応と拡散が結合した、いわゆる反応拡散系では、種々の空間パターンが現れる。B・Z反応の同心円状パターンまたはリーゼガング環などはよく知られた例である。これらは非平衡系に特有の現象であるが、生物の成長も典型的な非平衡現象であり、従ってここでも空間パターンの出現が期待できる。事実、粘菌の集合時やヒドラの形態形成では、散逸構造の存在が示唆されている^{1,2)}。本小論では、植物にみられる空間パターンの測定例について述べ、理論モデルとその結果を紹介する。成長は生体膜の電氣的自己形成能と密接に関連した、散逸構造の発現に他ならないことが明らかにされる。

2. 単細胞系における電氣的パターン

車軸藻類 (*Chara*, *Nitella*) は淡水産の緑藻である。形状はキンギョモやスギナによく似ており、節と節の間は直径1mm、長さ3~8cmの巨大細胞から成る。藻体に光を当てると、酸性とアルカリ性の領域が細胞表面に沿って、交互に形成される。図1は、節間細胞に光を照射した後のアルカリ領域の形成を、フェノールレッドで見たものである³⁾。細胞の円周方向を取り巻いた縞状構造(バンド)が周期的に作られていく様子が判る。また、bに示したような細胞表面を散在するパッチ状パターンもよく現れるが、これらは充分時間がたつと、aの縞状パターンに落ち着くようである。細胞の伸長は酸性領域に局在して起る。

酸・アルカリパターンは細胞電位の変化としても捉えることができる。図2は、細胞の表面近傍に電極を約1.5mmおきに並べ、光照射後の電位の変化を見たものである。最初のうちは大きな変化はないが、10分ほどして細胞全体に渡って、電位の増加が起る。その後、順次電位の低い部域が形成される。同時に行った呈色実験から、電位の低い部位はアルカリ性、高い所